Ueber

Phenylderivate des Aethans

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

JOACHIM WIERNIK

von Czenstochau (Polen).

USTER-ZÜRICH

Druck von A. Diggelmann

1888.

Ueber

Phenylderivate des Aethans

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

JOACHIM WIERNIK

von Czenstochau (Polen).

USTER-ZÜRICH

Druck von A. Diggelmann

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0049

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Professor Dr. Karl Heumann

in Hochachtung und Dankbarkeit

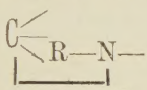
gewidmet

vom VERFASSER.

Vorliegende Arbeit wurde im Laufe des Jahres 1887 im technisch-chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle Herrn **Professor Dr. K. Heumann,** auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, für den wissenschaftlichen Rath, mit dem er mich bei der Ausführung derselben vielfach unterstützte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ueber einige der nachfolgend beschriebenen Reactionen wurden vorläufige Mittheilungen in den Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XX, 909 und XX, 2421 publicirt.

Seitdem die Constitution der meisten künstlichen organischen Farbstoffen mit Bestimmtheit festgestellt ist, hat man das Vorkommen gewisser Atomgruppirungen in denselben in Beziehung gebracht zur Farbstoffnatur. In den Rosanilinfabstoffen wird die Gruppe  als „chromophore“ angesehen.

Eine offene Frage ist es dagegen, ob auch die Homologen des Methans, also das Aethan, Propan u. s. w. fähig sind, ebenso wie das Methan, chromophore Gruppen zu liefern, — ob also ihre phenylsubstituirten Derivate als „Chromogene“ aufzufassen sind. In Bezug auf das Aethan hätte man die Amido- uud Oxyverbindungen in's Auge fassen und dieselben hinsichtlich ihrer Farbstoffnatur prüfen sollen. Diese Verbindungen haben jedoch bis jetzt die Aufmerksamkeit der Theoretiker nur sehr wenig und diejenige der Farbentechniker anscheinend gar nicht zu erregen vermocht, wenigstens führten die in Fabriklaboratorien gewiss hin und wieder ausgeführten Versuche Phenyläthanfarbstoffe darzustellen, so viel bekannt, zu keiner Patentnahme.

Die Litteratur über dieses Thema ist hinsichtlich der Amidoverbindungen ziemlich spärlich.

Die erste hieher gehörige Verbindung haben wohl *Stelling* und *Fittig*[1]) durch Reduction des bei 178° schmelzenden Dinitrodibenzyls dargestellt und *Leppert*[2]) bewies durch die Oxydation des Diamidodibenzyls $\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_4NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot C_6H_4NH_2 \end{matrix}$ zu p-Nitrobenzoesäure, dass die Amidogruppen zur Aethangruppe die Parastellung einnehmen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 260.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. IX, 14.

Im Jahre 1878 erhielt *O. Fischer*[1]) durch Condensation von Chloral mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink ein fünffach dimethylamidirtes Pentaphenyläthan $\begin{matrix} C\cdot[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_3 \\ | \\ CH\cdot[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2 \end{matrix}$, welches bei der Oxydation einen blaugrünen Farbstoff gibt und *P. Schoop*[2]) stellte aus Aethylenbromid und Dimethylanilin ein Tetramethyldiamidodiphenyläthan $\begin{matrix} CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$, sowie aus Acetylentetrabromid und Dimethylanilin ein Octomethyltetramidotetraphenyläthan $\begin{matrix} CH\cdot[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2 \\ | \\ CH\cdot[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2 \end{matrix}$ dar.

Beide letztgenannten Basen sollen «lebhafte Farbstoffe» bei der Oxydation liefern[3]).

Oxyverbindungen des phenylirten Aethans sind dagegen schon häufiger untersucht worden, so von *Kade*[4]), *ter Meer*[5]), *Baeyer*[6]), *Fabinyi*[7]), *Claus und Trainer*[8]), *Claisen*[9]) und *Wislicenus*[10]).

Kade erhielt durch Schmelzen der Dibenzyldisulfosäure mit Kali das Dioxydibenzyl $\begin{matrix} CH_2\cdot C_6H_4OH \\ | \\ CH_2\cdot C_6H_4OH \end{matrix}$. *ter Meer* stellte durch Condensation von Anisol mit Methylal das Dimethoxyphenylmetan $CH_2<\begin{matrix} C_6H_4\cdot OCH_3 \\ C_6H_4\cdot OCH_3 \end{matrix}$, durch Condensation von Chloral mit Phenol — das Dioxyphenyltrichloräthan $CCl_3\cdot CH<\begin{matrix} C_6H_4\cdot OH \\ C_6H_4\cdot OH \end{matrix}$ und durch des-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XI, 951.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 2196.
[3]) Ich fand bezüglich des ersteren, dass die betreffenden Färbungen von der Faser nicht aufgenommen werden (s. u.).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. VII, 239.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1201.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 202, 134.
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. XI, 283.
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 3010.
[9]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 3316.
[10]) Chemik. Zeit. 1887. S. 6.

sen Reduction mit Zinkstaub das Dioxyphenyläthylen $CH_2=C<^{C_6H_4\cdot OH}_{C_6H_4\cdot OH}$. *Fabinyi* erhielt aus Aldehyd und Phenol das unsymmetrische Dioxyphenyläthan $CH_3\cdot CH<^{C_6H_4\cdot OH}_{C_6H_4\cdot OH}$, welches auch von *Claus und Trainer* dargestellt wurde. Schliesslich ist zu erwähnen das in letzter Zeit von *Wislicenus* aus Phenol und Dichloräther $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot OC_2H_5$ erhaltene harzartige Triphenoläthan $\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH\\ |\\ CH<^{C_6H_4\cdot OH}_{C_6H_4\cdot OH}\end{matrix}$, welches bei der Oxydation, ähnlich dem Leukaurin, einen Wolle anfärbenden Farbstoff geben soll.

Es schien von Interesse zu untersuchen, *wie viele* Phenylreste resp. amidirte oder hydroxylirte Phenylgruppen, in das Molekül des Aethans eingeführt werden müssen, damit das Product den Charakter einer Leukoverbindung erhält, also bei der Oxydation einen wirklichen Farbstoff liefert. Voraussichtlich sollten sich in dieser Beziehung ganz verschiedene Resultate ergeben, wenn beide Kohlenstoffatome des Aethans mit Phenylgruppen in Verbindung stehen, oder wenn dieselbe Zahl der letzteren nur an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist.

Zur Aufklärung dieser Fragen wurden näher untersucht:

1) Das Verhalten des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, des Diamidodibenzyls und des symmetrischen Tetramethyldiamidodiphenyläthans gegen Oxydationsmittel und der Oxydationsproducte gegen die Seidenfaser.
2) Die Einwirkung folgender Körper auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink:
   a) Aethylenglycol $CH_2\cdot OH—CH_2\cdot OH$
   b) Aethylalkohol $CH_3\cdot CH_2\cdot OH$
   c) Paraldehyd $CH_3\cdot CHO$
   d) Monochloräthylenchlorid $CH_2Cl—CHCl_2$
   e) Hexachlorkohlenstoff $CCl_3—CCl_3$
   f) Perchloräthylen $CCl_2=CCl_2$

g) Trichloressigsäure $CCl_3 \cdot COOH$

h) Acetophenon $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$

3. Das Verhalten hydroxylirter Phenyläthanderivate gegen Oxydationsmittel und der Oxydationsproducte gegen die Seidenfaser.

Die erzielten Resultate sind in folgendem mitgetheilt.

I.

Verhalten des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, des Diamidodibenzyls und des symmetrischen Tetramethyldiamidodiphenyläthans gegen Oxydationsmittel.

Wird im Methan ein Wasserstffatom durch die Amidophenylgruppe ersetzt, so entsteht Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4NH_2$; bei Aethan-Amidoäthylbenzol $C_2H_5 \cdot C_6H_4NH_2$; beide Körper sind nicht als Leukobasen zu betrachten.

Ersetzt man in Methan zwei Wasserstoffatome durch Amidophenyl, so bildet sich Diamidodiphenylmethan $CH_2 < \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$. Die hier allein in's Auge zu fassende Paraverbindung ist von *Doer*[1]) dargestellt worden; über ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel gab er indess keine Auskunft. Dagegen ist bekannt, dass das Methylderivat derselben, das Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2 < \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$, welches zuerst von *Hanhart*[2]) charakterisirt worden ist, bei der Oxydation Blaufärbung gibt. *Döbner* nennt sie vorübergehend; *Fischer* erhielt sie bei Anwendung von Chloranil stabiler, wie ebenfalls bei Benutzung von Essigsäure und Bleisuperoxyd. Ebenso wie *Fischer* konnte ich constatiren, dass in der That hierbei ein **Farbstoff** entsteht, welcher Seide grünstichig blau anfärbt, wenn auch die Verwandtschaft zur Seide nicht gerade sehr stark ist. Es ist also zur Erzeugung eines

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. V, 795.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XII, 680.

Farbstoffes nöthig, dass in das *Methan mindestens zwei* amidirte Phenylgruppen eingeführt werden.

Ueber das Verhalten der correspondirenden Aethanderivate ist folgendes beobachtet worden:

Das Amidophenyläthan ist, wie schon erwähnt, nicht als Leukobase zu betrachten. Dagegen wird das Methylderivat $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (s. u.) bei der Oxydation blauviolett und färbt Seide schwach an. — Das symmetrische **Diamidodiphenyläthan** $\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_4NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot C_6H_4NH_2 \end{matrix}$, in welchem die Amidogruppen zum Aethankohlenstoff die Parastelle einnehmen, dargestellt nach den Angaben von *Stelling und Fittig*[1]), verhält sich gegen Oxydationsmittel folgendermassen:

Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure — schwach bräunlichrothe Färbung.

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure — schwach rothe Färbung.

Mangansuperoxyd und verdünnte Essigsäure — schwach bräunlich.

Eisenchlorid in salzsaurer, essigsaurer oder alkoholischer Lösung der Base — keine Reaction.

Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure — in der Kälte keine Reaction.

Chloranil in alkoholischer Lösung — brauner Niederschlag.

Natriumhypochlorit und alkoholische Lösung der Base — röthlichbrauner Niederschlag.

Die von Bleisuperoxyd in der essigsauren Lösung der Base hervorgebrachte Färbung fixirte sich auf Seide in kaum nennenswerther Weise. Es ergibt sich somit aus diesen Versuchen, dass **p-Diamidodiphenyläthan** nicht die Leukobase eines wirklichen Farbstoffes ist.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 260.

Dies schien um so auffallender, als das Methylirungsderivat desselben, das von *Schoop* dargestellte **Tetramethyldiamidodiphenyläthan**, bei der Oxydation «lebhafte Farbstoffe» liefern soll. Um die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen, versuchte ich diese Verbindung durch

Methylirung des Diamidodibenzyls

herzustellen.

Zu diesem Zweck wurden 5.5 gr. der Base mit 17 gr. Jodmethyl, etwas Kali und Methylalkohol einige Stunden im Rohr auf 150—180° erhitzt. Das Reactionsproduct bestand aus grossen gelblichbraunen Nadeln, die aus siedendem Alkohol, in welchem sie schwer löslich waren, umkrystallisirt wurden. Die beim Erhitzen des Körpers mit Schwefelsäure und Braunstein auftretenden violetten Dämpfe zeigten, dass eine Jodverbindung entstanden war.

Analyse.

0·2466 gr. Substanz gaben 16 cc. feuchten Stickstoff bei 17,5° und 712,2 mm. Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $\begin{matrix} CH_2\,C_6H_4{\cdot}N(CH_3)_2 \\ \vert \\ CH_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow J \end{matrix}$
N 6,79	6,82

Das Product ist demnach als das **Jodmethylat** des **Tetramethyldiamidodiphenyläthans** anzusehen.

Verschiedene Versuche, das Jodmethyl abzuspalten und so zu der Methylbase zu gelangen, deren Amidogruppen zweifellos die Parastellung zum Aethankohlenstoff einnehmen, führten nicht zu dem gewünschten Ziel, denn beim Erhitzen des Jodmethylates mit Salzsäure auf 150° trat Anfangs gar keine Einwirkung, bei vielstündigem Erhitzen aber Zerstörung der Substanz ein. Beim Erhitzen auf 100° veränderte sich das Jodmethylat gar nicht und bei höherer Temperatur bis eben zum beginnenden Schmelzen erhitzt, entstand ein braungefärbtes Product, welches sich grösstentheils in verdünnter Salzsäure löste, aber nach dem Zusatz über-

schüssiger Natronlauge und Ausschütteln mit Aether eine Base lieferte, die schwierig in kleinen Warzen krystallisirte und durchaus keine Aehnlichkeit mit dem aus Aethylenbromid und Dimethylanilin sich bildenden Tetramethyldiamidodiphenyläthan besass.

Hiermit scheint eine tiefere Zersetzung stattgefunden zu haben. Die erhaltene Base wurde nicht weiter untersucht.

Um die wirkliche Farbstoffnatur des aus Tetramethyldiamidodiphenyläthan zu erhaltenden Oxydationsproductes constatiren zu können, stellte ich mir diese Base hierauf genau nach den Angaben *Schoop's* dar. Doch fand ich es vortheilhafter, das nach dem Abtreiben des Dimethylanilins mit Wasserdampf aus mindestens zwei Basen bestehende Reactionspruduct nicht durch Destillation bei 360° in zwei Theile zu zerlegen, sondern einfach durch Abkühlen die feste Base von dem sie begleitenden basischen Oele zu trennen.

Ich fand den Schmelzpunkt der zu Büscheln gruppirten, farblosen Nadeln, wie *Schoop* angibt, bei 50°; auch die übrigen Eigenschaften der Base stimmten mit der Beschreibung dieses Autors überein.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich die Base folgendermassen:

Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure — blaue, dann grüne Färbung,

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure — grünlich,

Mangansuperoxyd und verdünnte Essigsäure — grünlich,

Eisenchlorid und salzsaure Lösung der Base — beim Erwärmen grün,

Kaliumbichromat und schwefelsaure Lösung — brauner Niederschlag,

Natriumhypochlorit und salzsaure Lösung — weisser Niederschlag,

Chloranil und alkoholische Lösung der Base — keine Einwirkung, weder in der Kälte, noch in der Wärme.

Die erhaltenen Färbungen waren unter Anwendung der Vorsichtsmassregel, dass zunächst nur eine minimale Menge des Oxydationsmittels zugeführt wurde, beobachtet und erst wenn die so erzielte Wirkung feststand, ward allmählich etwas mehr Oxydationsmittel zugefügt, um den Erfolg der Ueberoxydation zu sehen. Alle Färbungen waren matt und unrein und nicht im Entferntesten mit derjenigen von wirklichen Farbstofflösungen zu vergleichen.

Die mit Bleisuperoxyd und verdünnter Essigsäure erhaltene blaue Flüssigkeit färbte Seide **nicht** an. Hieraus ergibt sich, dass auch das Tetramethyldiamidodiphenyläthan bei der Oxydation keinen wirklichen Farbstoff liefert.[1])

Die Einführung zweier symmetrisch geordneter methylamidirter Phenylgruppen in das Molekül des Aethans genügt also nicht zur Erzeugung einer bei der Oxydation Farbstoff gebenden Base, während dieselbe Anzahl jener Gruppen in das Molekül des Methans eingeführt, eine Base liefert, deren Oxydationsproduct ein wirklicher, die Faser färbender, Farbstoff ist.

II.

a) Einwirkung von Aethylenglycol auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink.

Dieser Versuch wurde angestellt in der Erwartung, entweder ebenfalls das symmetrische oder vielleicht ein unsymmetrisches Tetramethyldiamidodiphenyläthan zu erhalten, weil voraussichtlich als Zersetzungsproduct Acetaldehyd auftreten konnte, welcher nach *Wurtz*[2]) durch Spaltung von Aethylenglycol mittelst Chlorzink entstehen soll. Zu diesem Zweck wurden 50 gr. (1 Molek).

[1]) Das bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Dimethylanilin gebildete basische Oel ist nicht weiter untersucht worden. Es färbt sich an der Luft blau und erzeugt mit Chloranil eine blaue Färbung. Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure oder verdünnte Salzsäure liefern einen braungelben bis rothgelben Farbton.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 108, 86.

Glycol mit 250 gr. (2 Molek.) Dimethylanilin und 100 gr. Chlorzink auf dem Dampfbade (auch auf dem Sandbade bei 100—120°) erhitzt und das Gemenge öfters umgeschüttelt. Die Anfangs gelbgrüne Flüssigkeit färbte sich nach 1—2 Tagen bläulich und später immer mehr und mehr blau. Als die Intensität der Färbung nicht mehr merklich zunahm und man sich durch täglich herausgenommene Proben überzeugte, dass die Menge unveränderten Dimethylanilins fast nicht mehr abnahm, was nach 14 Tagen der Fall war, wurde das Erhitzen unterbrochen. Die Reactionsmasse wurde darauf mit Natronlauge alkalisch gemacht und das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Durch Ausschütteln des Rückstandes mit Aether gewann man ein braunes Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Der Krystallbrei wurde durch Absaugen vor der Pumpe und Waschen mit kaltem Alkohol von der anhaftenden braunen, öligen Schmiere befreit und auf Thontellern getrocknet. Das zurückgebliebene hellblaue Pulver löste man in siedendem Alkohol auf. Es krystallisirte beim Erkalten ein Gemenge von hellglänzenden kurzen Nädelchen und langen graugrünen, zu ganzen Flächen gruppirten Spiessen. Aus der Mutterlauge krystallisirten grösstentheils graublaue Blätter neben einer unbedeutenden Menge der glänzenden Nädelchen. Beim Umkrystallisiren erhielt ich statt Blätter ebenfalls Spiesse. Dieselben sind leichter löslich in warmen Alkohol und liessen sich durch fractionirte Krystallisation von den glänzenden Nädelchen, die erst bei Siedetemperatur des Alkohols vollständig in Lösung gehen, trennen. Die ersteren schmelzen bei 89°, die letzteren bei 173°. Beide Körper werden bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Essigsäure blauviolett. Der höher schmelzende liefert einen echten Farbstoff, welcher Seide ähnlich dem Methylviolett anfärbt; die andere Verbindung wird bald grün und dann gelb (färbt ebenfalls Seide, aber schwach).

Die Analysen ergaben folgendes:

Körper vom Schmelzpunkt 89°.

Elementaranalysen:

1. 0·1454 gr. Substanz im Bajonettrohr verbrannt gaben 0·4295 gr. Kohlensäure und 0·1298 gr. Wasser.

2. 0·1022 gr. Substanz gaben 0·3021 gr. Kohlensäure und 0·0914 gr. Wasser.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}$
C . .	80·62	80·61	80·53
H . .	9·91	9·94	10·07

Platinbestimmung:

0·0302 gr. des Platindoppelsalzes gaben 0·0084 gr. Platin.

Gefunden:	Berechnet für $[C_2H_5\cdot C_6H_4N(CH_3)_2\cdot HCl]_2\cdot PtCl_4$
Pt . . . 27·81	27·79

Körper vom Schmelzpunkt 173°.

Elementaranalyse:

0·1726 gr. Substanz im offenen Rohr verbrannt gaben 0.5111 gr. Kohlensäure und 0·1342 gr. Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $CH\begin{matrix}<\\<\\<\end{matrix}\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$
C . . . 80·76	80·42
H . . . 8·63	8·31

Die niedriger schmelzende Verbindung wäre demnach

Dimethylamidophenyläthan[1]),

das erste Glied der Reihe der phenylsubstituirten Aethane; die Nädelchen vom Schmelzpunkte 173° —

Hexamethylparaleukanilin.

[1]) Eine isomere Verbindung von der Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ soll in den Nebenproducten der Dimethylanilinfabrikation von Frl. Sesemann aufgefunden sein (Ber. d. d. chem. Ges. VI, 446). Dem angegebenen Schmelzpunkte (87°) und Aussehen (Nädelchen) nach zu beurtheilen, wäre dieselbe vielleicht mit der meinigen identisch. Das durch längeres Kochen von Dimethylanilin mit Chlorzink sich u. A. bildende Tetramethyldiamidodiphenylmethan vom Schmelzpunkte 90° unterscheidet sich von der mit Glycol erhaltenen Base durch sein ganz verschiedenes Aussehen und einen niedrigeren Wassersoffgehalt.

Die gleichzeitige Bildung dieser zwei Körper bei der Einwirkung von Aethylenglycol auf Dimethylanilin kann nur in der Weise erklärt werden, dass das Glycol sich in Aethylalkohol und Sauerstoff spaltet. Der Sauerstoff oxydirt einen Theil des Dimethylanilins zur Leukobase des Methylvioletts, während der Aethylalkohol im status nascendi mit dem Rest des Dimethylanilins nach folgender Gleichung in Verbindung tritt:

$$CH_3 \cdot CH_2OH + H \cdot C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = H_2O + CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Das erzielte Product ist das Dimethylderivat des von *Benz*[1]) durch Erhitzen von Anilin mit Aethylalkohol und Chlorzink im Rohr bei 280° erhaltenen p-Amidoäthylbenzols $C_6H_4\begin{matrix}(C_2H_5)_{(1)}\\(NH_2)_{(4)}\end{matrix}$.

Für die Parastellung der Aethylgruppe zur Dimethylamidogruppe im *Dimethylamidophenyläthan* spricht die Entstehung von Chinon beim Erhitzen des Körpers mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Das *Dimethylamidophenyläthan* krystallisirt aus Alkohol in Spiessen, bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung in gut ausgebildeten, zolllangen, dreikantigen Prismen, deren Farbe an die des Topaz erinnert[2]). Es ist leicht löslich in Aether, in warmem Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser. In Säuren löst es sich leicht auf, bildet jedoch zerfliessliche, schwer krystallisirende Salze. Platinchlorid erzeugt eine gelbliche Fällung, welche sich an der Luft grünlich färbt; das Platindoppelsalz zersetzt sich schon in gelinder Wärme.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich die Base folgendermaassen:

Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure — blauviolett, bei Ueberoxydation röthlich und schmutziggrün.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XV, 1646.

[2]) Ich muss bemerken, dass es mir gelang, bei der Darstellung des Dimethylamidophenyläthans mittelst Aethylalkohol und Dimethylanilin auch ganz farblose Krystalle zu erhalten; deren Schmelzpunkt blieb jedoch genau derselbe (s. u.).

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure — vorübergehend blau, dann gelbgrün und gelbroth.

Mangansuperoxyd und verdünnte Essigsäure — blau, dann röthlich und schmutziggrün.

Eisenchlorid und salzsaure Lösung der Base — keine Reaction.

Kaliumbichromat und schwefelsaure Lösung — in der Kälte keine Reaction, in der Wärme Chinongeruch.

Natrumhypochlorit und salzsaure Lösung — weisse Trübung.

Chloranil und alkoholische Lösung der Base — blau beim Erwärmen.

Die mit Bleisuperoxyd und Essigsäure erzeugte blauviolette Färbung fixirt sich auf der Seidenfaser, obwohl nicht intensiv. Demnach wäre das *Dimethylamidophenyläthan* als Leukobase aufzufassen (wenn bei der Oxydation nicht etwa complicirte Condensation, ähnlich wie beim Dimethylanilin, stattfindet).

Von den Derivaten des *Dimethylamidophenyläthans* wurden untersucht das Einwirkungsproduct von salpetriger Säure und dessen Reductionsproduct.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylamidophenyläthan.

Es wurden 10 gr. (1 Molek.) der reinen Base in einer Mischung von 26 gr. reiner Salzsäure von 22° B. (2 Molek.) und 25 gr. Wasser aufgelöst und unter guter Kühlung mit 6 gr. (1 Molek.) Natriumnitrit, gelöst in möglichst wenig Wasser, sehr langsam unter Umschütteln und Zusatz von Eisstücken versetzt. Nachdem das Schäumen aufhörte, liess sich die Ausscheidung eines grüngelben krystallinischen Niederschlages wahrnehmen. Derselbe vermehrte sich beträchtlich bei halbstündigem Stehen und nach dem Verdünnen mit Wasser. Er wurde abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet. Eine Prüfung ergab, dass das erhaltene Product kein

salzsaures Salz, sondern eine freie **Nitrosobase** war, der die Constitution $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N\!<\!\begin{matrix}NO\\CH_3\end{matrix}$ zukommmt.

Analysen:

1. 0·09577 gr. Substanz gaben 15·3 cc. feuchten Stickstoff bei 19° und 717 mm. Barometerstand.

2. 0·10255 gr. Substanz gaben 16 cc. feuchten Stickstoff bei 18° und 715·5 mm. Barometerstand.

Gefunden:		Berechnet für $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N\!<\!\begin{matrix}NO\\CH_3\end{matrix}$
I.	II.	
N . . 17.28	16.93	17.07

Das Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Dimethylamidophenyläthan ist demnach ein *Nitrosamin*. Das

Nitrosomethylamidophenyläthan

ist eine schwache Base; krystallisirt aus heissem Alkohol in langen gelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 162°. Ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol und Benzol, auch in concentrirten Säuren, — wird aber beim Verdünnen mit Wasser ausgefüllt. Durch kochende Natronlauge wird es nicht angegriffen und liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure eine Base, welche Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirt.

Reduction des Nitrosomethylamidophenyläthans.

10 gr. des Nitrosokörpers wurden in einem Gemisch von 150 ccm. 66-procentiger Essigsäure und 50 ccm. 96-procentigen Weingeistes aufgelöst und die lauwarme dunkelgrüne Lösung langsam unter Umschütteln so lange mit Zinkstaub versetzt, bis sie hellroth geworden ist. Beim Verdünnen einer Probe mit Wasser konnte keine gelbe Trübung, die von unverändertem Nitrosamin herrühren würde, wahrgenommen werden. Die Reduction war also zu Ende. Die Lösung wurde noch auf dem Wasserbade ein wenig

erwärmt und darauf filtrirt. Das rubinrothe Filtrat machte ich mit Natronlauge alkalisch und schüttelte es mit Aether aus. Der Aether nahm ein braunes Oel auf, welches sich sobald an der Luft dunkler färbte. Wegen Mangel an Material konnte nur eine kleine Probe destillirt werden. Es ging gegen 260° ein gelbliches Oel von stark basischem Geruch über, welches selbst in Kältemischung nicht erstarren wollte und sich bald röthlich, dann dunkelbraun gefärbt hat. Der anhaftende Ammoniakgeruch wies auf eine theilweise Zersetzung hin.

Das erhaltene Product reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme; demnach wäre es eine *Hydrazinbase* von der Formel

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot C_6H_4 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N—NH_2.$$

Die **Acetylverbindung**

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot C_6H_4 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N—NH.C_2H_3O$$

erhielt ich durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid, Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser und Ausschütteln mit Benzol. Nach dem Abtreiben des Benzols wurde das zurückgebliebene dicke braune Oel in Alkohol aufgelöst.

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 68° und löst sich leicht in Aether, Benzol und Alkohol.

Analyse:

0·0952 gr. Substanz gaben 12·6 ccm. feuchten Stickstoff bei 14° und 713,5 mm. Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C_6H_4 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N—NH\cdot C_2H_3O$
N . . . 14·59	14·53

b) Einwirkung von Aethylalkohol auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink.

Im Hinblick auf die Mittheilung von *Benz* betreffend der Bildung von p-Amidoäthylbenzol[1]) aus Aethylalkohol und Anilin bei Gegenwart von Chlorzink, versuchte ich das Dimethylderivat, das früher erhaltene Dimethylamidophenyläthan, mittelst Aethylalkohol und Dimethylanilin darzustellen. Es wurden zu diesem Zweck 150 gr. absoluten Alkohol (1 Molek.) mit 400 gr. Dimethylanilin (1 Molek.) und 100 gr. Chlorzink auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler während 14 Tagen erhitzt. Schon beim Anwärmen zerfiel das Chlorzink zu Pulver und nach einer Stunde färbte sich die Flüssigkeit bläulichgrün. Die Färbung ging dann in's Blaue und schliesslich in's Violettblaue über und gewann immer mehr und mehr an Intensität. Nach 3—4 Tagen war die Flüssigkeit schon stark violettblau. Das Erhitzen wurde nach 14 Tagen unterbrochen und die Reactionsmasse mit Natronlauge alkalisch gemacht. Darauf wurden die unveränderten Mengen von Alkohol und Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, welches sobald erstarrte und beim Auspressen auf Thonteller viel von der anhaftenden Schmiere verlor. Die Ausbeute an roher Base betrug 25 gr. Aus Alkohol krystallisirten zu Anfangs bräunlich grau gefärbte Spiesse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren jedoch farblos wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 89°. Der Krystallform, dem Schmelzpunkte und den Oxydationsproben nach, wären sie mit dem aus Aethylenglycol und Dimethylanilin erhaltenen

Dimethylamidophenyläthan

identisch.

Zur Bestätigung obiger Vermuthung unterwarf ich das in Frage stehende Product der Einwirkung von salpetriger Säure

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XV, 1646.

genau in derselben Weise, wie ich es beim Dimethylamidophenyläthan gethan habe. Ich erhielt in der That das in langen gelben glänzenden Nadeln krystallisirende **Nitrosomethylamidophenyläthan** $C_2H_5 \cdot C_6H_4N \begin{matrix} NO \\ CH_3 \end{matrix}$ vom Schmelzpunkt 162°.

Die Entstehung des *Dimethylamidophenyläthan* durch directe Condensation von Alkohol und Dimethylanilin erklärt sich nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + H \cdot C_6H_4N \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = H_2O + CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Ich muss bemerken, dass ich bei einem Vorversuche in kleinem Maasstabe, der auf dem Sandbade bei 70—80° ausgeführt wurde, ausschliesslich nur eine geringe Menge eines in feinen grauen Nädelchen krystallisirenden Körpers vom Schmelzpunkt 173° erhielt, welcher den Eigenschaften nach als *Hexamethylparaleukanilin* zu betrachten wäre. Dieser Körper konnte bei dem Hauptversuch nicht wieder aufgefunden werden und ist es nur denkbar, dass dessen Bildung von der Menge des angewandten Chlorzinks abhängt, oder der etwas niedrigeren Temperatur zuzuschreiben wäre.

---

c) Einwirkung von Paraldehyd auf Dimethylanilin.

Es wurden Versuche, einer ohne Chlorzink, der andere bei Gegenwart von Chlorzink, zum Zweck der Darstellung des unsymmetrischen Tetramethyldiamidodiphenyläthans angestellt und zwar in der Kälte, da in der Wärme eine Verharzung stattfindet

1er Versuch. Ein Gemisch von 50 gr. Paradehyd (1 Molek.) und 275 gr. Dimethylanilin (2 Molek.) wurde in der Kälte einige Monate lang stehen gelassen. Es trat keine Reaction ein.

2er Versuch. Ein gleiches Gemisch wurde mit 100 gr. Chlorzink versetzt und ebenfalls in der Kälte gelassen. Es liess sich bald eine rosarothe Färbung wahrnehmen, welche nach einiger

Zeit intensiver wurde und in's violettblau überging. Nach 9 Monaten wurde die Reactionsmasse alkalisch gemacht, das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Ich gewann ein braunes Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde durch Auspressen auf Thonteller von der anhaftenden Schmiere befreit und nach dem Waschen mit wenig kaltem Alkohol in warmem Weingeist aufgelöst. Es krystallisirten bräunlich gefärbte glänzende Spiesse aus vom Schmelzpunkt 89°, deren Eigenschaften und Oxydationsproben mit denen des

Dimethylamidophenyläthans

übereinstimmen.

Auch erhielt ich durch dessen Behandlung mit salpetriger Säure das

Nitrosomethylamidophenyläthan

$$C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} NO \\ CH_3 \end{matrix}$$

vom Schmelzpunkt 162°.

Die Bildung des Dimethylamidophenyläthans bei der Einwirkung von Paraldehyd auf Dimethylanilin lässt sich erklären wenn man annimmt, dass unter dem Einflusse des Dimethylanilins und des Chlorzinks zuerst eine Reduction des Aldehyds zu Aethylalkohol stattfindet, welcher dann nach der schon oben angeführten Gleichung mit Dimethylanilin in Condensation tritt.

Die geringen Spuren von Alkohol, welche der Paraldehyd enthalten haben könnte, können die reichliche Bildung des Condensationsproductes nicht bewirkt haben.

Paraldehyd als solcher übt also keine Wirkung aus.

d) Einwirkung von Monochloräthylenchlorid auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink.

Zum Zweck der Darstellung eines dreifach substituirten Aethans, eines Analogon des Hexamethylparaleukanilins, wurden 80 gr. (1 Molek.) Monochloräthylenchlorid $CH_2Cl—CHCl_2$ mit 220 gr. (3 Molek.) Dimethylanilin und 100 gr. Chlorzink längere Zeit auf dem Sandbade mit Rückfluss bei 110—120° erhitzt. Nach einigen Stunden färbte sich das Gemisch dunkelbraun. Nach zwei Tagen wurde das Erhitzen unterbrochen, die Reactionsmasse mit Natronlauge alkalisch gemacht und das unveränderte Dimethylanilin mit Dampf abgetrieben. Zu Anfang der Destillation ging eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, chloroformähnlichem Geruch über, welche in Wasser untersank und sich als ein Gemisch von wenig unverändertem Monochloräthylenchlorid und verhältnissmässig vielem *Dichloräthylen* $CH_2=CCl_2$ vom Siedepunkt 37° erwiesen hat.

Das Dichloräthylen, welches als Zersetungsproduct des Monochloräthylenchlorids durch alkoholisches Kali bekannt ist[1]) scheint hier durch die Wirkung des Chlorzinks entstanden zu sein, denn beim Erhitzen des Monochloräthylenchlorids mit Dimethylanilin allein konnten gar keine Spuren desselben nachgewiesen werden.

Nach dem Abtreiben des unveränderten Dimethylanilins und Ausschütteln des Rückstandes mit Aether gewann man ein braunes Oel, welches erst nach mehreren Tagen fest wurde. Den stark gefärbten Krystallbrei reinigte ich durch Pressen auf Thonteller. Aus heissem Alkohol krystallisirten zuerst braune büschelförmig gruppirte Nädelchen aus, welche nach dem Waschen mit lauwarmem Alkohol und Umkrystallisiren weiss wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 125°. Aus der Mutterlauge schieden sich rothbraune kurze Prismen aus, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren

[1]) Die Zersetzung erfolgt unter Abspaltung von Salzsäure nach der Gleichung:

$$CH_2Cl—CHCl_2=HCl+CH_2=CCl_2$$

ihre Farbe bewahrten; sie schmelzen bei 84° und verwittern schnell. Die weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 125° haben sich als

Hexamethyltriamidotriphenyläthan

erwiesen.

Analyse.

0·10765 gr. Substanz gaben 10·7 ccm. feuchten Stickstoff bei 12° und 715 mm. Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \vert \\ CH - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$
N . . . . 11·08	10·85

Das zweite Product vom Schmelzpunkt 84° scheint das Einwirkungsproduct von Dichloräthylen $\begin{matrix} CH_2 \\ \Vert \\ CCl_2 \end{matrix}$ auf Dimethylanilin zu sein und zwar das

Dimethylamidophenyläthylen.

Analyse.

0·10815 gr. Substanz gaben 11 ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 711 mm. Barometerstand.

Gefunden:	Ber. für $\begin{matrix} CH_2 \\ \Vert \\ CH \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$	Ber. für $\begin{matrix} CH \\ \Vert\Vert \\ C \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$
N . 9·82	9·52	9·65

Die Formel $CH_2{=}CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ scheint mir wahrscheinlicher. In diesem Falle würde bei der Einwirkung von Dichloräthylen auf Dimethylanilin eine ähnliche Reduction eingetreten sein, wie bei der Einwirkung von Chloroform $CHCl_3$ auf Dimethylanilin[1]), wobei sich das Tetramethyldiamidodiphenylmethan

$$CH_2 \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

bildet (s. u.)

Auch hier entsteht ein zweifach substituirtes Derivat statt einen dreifach substituirten, wie zu erwarten wäre[2]).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. X, 1235.

[2]) Mehrere Analysen konnten leider wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden,

Das *Hexamethyltriamidotriphenyläthan* krystallisirt in mattweissen büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 125°. Ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton und Säuren. Gegen Oxydationsmittel verhält es sich folgendermassen:

Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure — grünstichig blau, dann röthlich und grün.

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure - grünlich gelb.

Mangansuperoxyd und verdünnte Essigsäure — grünstichig blau, bald grün und grünlich gelb.

Eisenchlorid und Salzsäure — keine Reaction.

Kaliumbichromat und schwefelsaure Lösung der Base — in der Kälte keine Reaction, in der Wärme schwacher Chinongeruch.

Natriumhypochlorit und salzsaure Lösung der Base - weisser Niederschlag.

Chloranil und alkoholische Lösung der Base — schwach hellgrün.

Die durch Bleisuperoxyd und Essigsäure hervorgebrachte Färbung fixirt sich auf der Seidenfaser, wenn auch schwach und es ist dies besonders bemerkenswerth, weil die analoge Methanverbindung, das Hexamethyltriamidotriphenylmethan, (Hexamethylparaleukanilin) bei der Oxydation das intensiv färbende Methylviolett liefert.

Das *Dimethylamidophenyläthylen* krystallisirt in rothbraunen kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 84°. Ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist, löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton und Säuren. Gegen Oxydationsmittel verhält es sich wie folgt:

Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure — intensiv violettblau, dann röthlichblau und grün.

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure — grünlich gelb.

Mangansuperoxyd und verdünnte Essigsäure — schwach violettblau, dann blaugrün und grün.

Eisenchlorid und salzsaure Lösung der Base — keine Reaction.

Kaliumbichromat und schwefelsaure Lösung — in der Kälte keine Reaction, in der Wärme schwacher Chinongeruch.

Natriumhypochlorit und salzsaure Lösung — gelbliche Trübung.

Chloranil und alkoholische Lösung der Base — schwach bläulich grün, an den Rändern violettblau.

Die mit Bleisuperoxyd und Essigsäure hervorgebrachte Färbung fixirt sich auf der Seidenfaser in nennenswerther Weise.

Es wäre somit festgestellt, dass sowohl das *Hexamethyltriamidotriphenyläthan*, als das *Dimethylamidophenyläthylen* bei der Oxydation Farbstoffe erzeugen, welche aber nur schwach von der Faser angezogen werden.

---

e) Einwirkung von Hexachlorkohlenstoff auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink.

Es wurden zum Zweck der Darstellung des sechsfach substituirten Aethanderivates 80 gr. (1 Molek.) Hexachlorkohlenstoff C_2Cl_6 mit 250 gr. (6 Molek.) Dimethylanilin und 240 gr. Chlorzink auf dem Sandbade mit Rückfluss so lange beim Siedepunkt des Dimethylanilins erhalten, bis das Gemenge nicht mehr merklich nach Campher roch. Es war dies der Fall nach etwa 20 Stunden.

Da nach einer Angabe von *Bourgoin*[1]) beim Erhitzen von Hexachlorkohlenstoff mit Anilin Perchlorätylen C_2Cl_4 entstehen, soll, war es wünschenswerth zu constatiren, ob auch das Dimethylanilin das Perchloräthan in demselben Sinne spaltet. In Folge dessen wurde die Reactionsmasse noch vor dem Behandeln mit Natronlauge auf dem Luftbade erhitzt, um das etwa gebildete Perchloräthylen abzudestilliren. Es ging in der That eine klare

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 548a.

farblose Flüssigkeit über, deren grösster Theil bei 119—121° siedete und welche den charakteristischen Chlorkohlenstoffgeruch besass. Dem Siedepunkte nach wäre diese Flüssigkeit *Perchloräthylen*.

Darauf wurde der Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht und das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Den Rückstand schüttelte man mit Aether aus. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Der Krystallbrei wurde in heissem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Thierkohle erwärmt. Aus der eingeengten alkoholischen Lösung schieden sich grosse braune Blätter aus; nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden sie farblos. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 90°.

Der Schmelzpunkt und die Bildung von Perchloräthylen bei der Reaction machten es wahrscheinlich, dass der erhaltene Körper das Einwirkungsproduct von Chlor (entstanden durch die Zersetzung von C_2Cl_6 in C_2Cl_4 und Cl_2) auf Dimethylanilin ist, also das zuerst auf analogem Wege durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Perchlormethan CCl_4 oder Chloroform $CHCl_3$ von *Hanimann*[1]) erhaltene

Tetramethyldiamidodiphenymethan

$$CH_2<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}$$

Diese Vermuthung wurde durch die Analysen bestätigt.

Elementaranalyse.

0·3579 gr. Substanz im Bajonettrohr verbrannt gaben 1·0564 gr. Kohlensäure und 0·2990 gr. Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $CH_2<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}$
C . . . . 80·50	80·31
H . . . . 9·28	8·66

Platinbestimmung.

0·0605 gr. des Platindoppelsalzes gaben 0·01791 gr. Platin.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. X, 1235; auch Hanhart, loc. cit XII, 680.

Gefunden: Berechnet für $\left[CH_2{<}\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}, 2HCl\right]_2PtCl_4$

Pt 29·60 29·63

Auch die Eigenschaften des erhaltenen Productes stimmen mit denen des Tetramethyldiamidodiphenylmethans überein[1]).

Die Base ist unlöslich in kaltem und in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, auch leicht in Aether und Benzol.

Gegen Oxydationsmittel verhält sie sich folgendermaassen:

Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure — intensiv blau, dann röthlich und grün.

Bleisuperoxyd und verdünnte Salzsäure bräunlich grün, dann rothgelb.

Mangansuperoxyd und verdünnte Essigsäure — intensiv grünstichig blau.

Mangansuperoxyd und verdünnte Salzsäure — vorübergehend blau, dann grünlich und rothgelb.

Eisenchlorid und essigsaure Lösung der Base — keine Reaction.

Kaliumbichromat und schwefelsaure Lösung rothbraun, dann brauner Niederschlag (in der Kälte).

Beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht Chinon und durch Spuren von Jod (wenn man ein mit Jod bestrentes Filtrirpapier mit der alkoholischen Lösung befeuchtet und trocknet) eine smaragdgrüne Färbung. Charakteristisch ist die blaue Färbung, welche beim Behandeln der Base mit Bleisuperoxyd und Essigsäure entsteht; sie ist ziemlich stabil und fixirt sich auf der Seidenfaser.

Es entsteht also bei der Behandlung von Dimethylanilin mit Hexachlorkohlenstoff bei Gegegenwart von Chlorzink kein sechsfach substituirtes Aethanderivat, sondern *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* neben *Perchloräthylen.*

[1]) Döbner. Ber. d. d. chem. Ges. XII, 812.

f) Einwirkung von Perchloräthylen auf Dimethylanilin.

Es war wünschenswerth zu untersuchen, ob das bei der Einwirkung von Hexachlorkohlenstoff auf Dimethylanilin entstehende Perchloräthylen eine Wirkung auf das letztere ausübt. Zu diesem Zweck wurde das vorhin abdestillirte Perchloräthylen genau fractionirt (bei $120-121^0$) und mit Dimethylanilin und Chlorzink in ähnlicher Weise, wie der Hexachlorkohlenstoff, behandelt. Nach sechsstündigem Kochen waren von 30 gr. Perchloräthylen noch $^2/_3$ unverändert. Es entstand jedoch eine Base, die, mehrmals umkrystallisirt, den Schmelspunkt 90^0 zeigte und dem Aussehen und Eigenschaften nach als ebenfalls identisch mit dem

Tetramethyldiamidodiphenylmethan

zu betrachten ist.

Ein Zersetzungsproduct des Perchloräthylens konnte nicht nachgewiesen werden.

---

g) Einwirkung von Trichloressigsäure auf Dimethylanilin.

Die Condensation von Trichloressigsäure $CCl_3 \cdot COOH$ mit Dimethylanilin mittelst Chlorzink sollte ebenfalls zu phenylirten Aethanderivaten führen.

Es wurden 80 gr. (1 Molek.) Trichloressigsäure mit 185 gr. (3 Molek.) Dimethylanilin und 100 gr. Chlorzink mehrere Stunden mit Rückflusskühler auf dem Sandbade erhitzt. Es liess sich sobald ein chloroformähnlicher Geruch wahrnehmen, was als Beweis diente, dass nicht nur eine Reaction eingetreten, sondern dass auch ein Spaltungsproduct der Trichloressigsäure (Chloroform) entstanden ist[1]).

Nachdem die Reactionsmasse mit Natronlauge alkalisch ge-

[1]) Silberstein. Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 2664.

macht und das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abdestillirt war, gewann ich durch Ausschütteln mit Aether eine ölige Base, die nach kurzer Zeit erstarrte und aus Alkohol in farblosen Blättern krystallisirte. Der Schmelzpunkt der Blätter liegt bei 90°. Ihrem Aussehen und Eigenschaften nach wären sie ebenfalls mit dem

Tetramethyldiamidodiphenylmethan

identisch.

Es ist anzunehmen, dass die Bildung dieses Körpers aus Trichloressigsäure auf deren Spaltung zu Chloroform und Kohlendioxyd nach der Gleichung:

$$CCl_3 \cdot COOH = CHCl_3 + CO_2$$

zurückzuführen ist[1]). Chloroform und Dimethylanilin bildet ja bekanntlich nach *Hanimann*[2]) und *Hanhart*[3]) Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Aus diesem Grunde schien auch eine Analyse des Productes überflüssig.

---

h) Einwirkung von Acetophenon auf Dimethylanilin.

Die Condensation von Acetophenon mit Dimethylanilin wurde mit einem Gemenge von 120 gr. (1 Molek.) desselben mit 245 gr. (2 Molek.) Dimethylanilin und 100 gr. Chlorzink unternommen. Das Gemisch veränderte sein Aussehen erst nach längerem Erhitzen bei Siedetemperatur des Dimethylanilins; nach mehreren Tagen trat eine kirschrothe Färbung auf. Als dieselbe an Intensität nicht mehr merklich zunahm, wurde die Reactionsmasse mit Natronlauge alkalisch gemacht, das unveränderte Dimethylanilin mit Dampf abgetrieben und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt.

[1]) Das Chlorzink wirkt da vielleicht in ähnlicher Weise, wie das Kali (vergl. Versuch *d*).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. X, 1235.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XII, 680.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein rothes Oel, aus welchem sich erst nach mehreren Tagen Krystalle ausschieden. Ich trennte dieselben von der rothen Mutterlauge durch Absaugen vor der Pumpe, waschte sie mit kaltem Alkohol ab und löste darauf in warmem Alkohol. Es schieden sich beim Erkalten farblose grosse Blätter aus, deren Schmelzpunkt bei 90° liegt und die ihrem Aussehen nach auch an das *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* erinnerten. Die Eigenschaften und die Analyse bestätigten dies ebenfalls.

Analyse.

0·09955 gr. Substanz gaben 10·2 ccm. feuchten Stickstoff bei 16° und 715 mm. Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $CH_2<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$
N . . . . 11·22	11·03

Da die Bildung dieses Körpers keineswegs auf die Einwirkung des Acetophenons zurückgeführt werden kann, so lag nicht fern die Vermuthung, ob nicht Chlorzink allein auf das Dimethylanilin bei längerem Sieden condensirend wirke. Der Versuch, Dimethylanilin mit Chlorzink allein mit Rückfluss zu sieden, wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Heumann von einem Praktikanten des hiesigen Laboratoriums ausgeführt. Es resultirten mehrere Producte, von denen eins in der That den Schmelzpunkt 90° besitzt und das Aussehen und Eigenschaften des Tetramethyldiamidodiphenylmethans.

Die Analyse dieses Productes wurde von mir ausgeführt und ergab folgendes:

Anmerkung. Die nicht beachtete rothe Mutterlauge wurde in letzter Zeit von Döbner und Petschow untersucht (Ann. Chem. Pharm. 242, 333 und 339) und als Tetramethyldiamidotriphenyläthan, das Einwirkungsproduct von Acetophenon auf Dimethylanilin, gefunden. —

Anmerkung. Nähere Untersuchungen über die Wirkung von Chlorzink auf Dimethylanilin allein werden im technischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich von Herrn Molnár ausgeführt.

Analyse.

0·0872 gr. Substanz gaben 8·9 ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 717 mm. Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $CH_2<^{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}_{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}$
N . . . . 11·26	11·03

Hieraus wäre zu schliessen, dass bei jenem Versuche das Acetophenon ohne jede Wirkung geblieben ist und dass die Bildung der Blätter vom Schmelzpunkt 90° auf die Einwirkung von Chlorzink auf Dimethylanilin *bei dessen Siedetemperatur* beruht.

In welcher Weise diese Reaction vor sich geht, ist noch unaufgeklärt. Möglich, dass dieselbe auch bei den Versuchen mit Hexachlorkohlenstoff, Perchloräthylen und Trichloressigsäure in geringem Maasse mitgewirkt hat.

III.

Verhalten hydroxylirter Phenylderivate des Aethans gegen Oxydationsmittel.

Wird im Aethan ein Wasserstoffatom durch den Phenolrest $C_6H_4\cdot OH$ ersetzt, so entsteht das Oxyäthylbenzol $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$. Durch Einführung von zwei Phenolresten entsteht entweder das symmetrische Dioxydiphenyläthan $\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH\\|\\CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$ oder das unsymmetrische

$$CH_3\cdot CH<^{C_6H_4\cdot OH}_{C_6H_4\cdot OH}$$

Das erstere, von *Kude*[1]) aus Dibenzydisulfosäure durch Kalischmelze dargestellt, besass vermuthlich die Hydroxylgruppen in der Parastellung zum Aethankohlensoff, weil bei der Schmelze gleichzeitig Paraoxybenzoesäure entsteht, indess ist die Schlussfolgerung doch nicht gerade beweisend. Um die Paraverbindung auf das Verhalten gegen Oxydationsmittel prüfen zu können, stellte ich sie

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. VII, 239.

aus dem p-Diamidodibenzyl her, dessen Constitution wie schon erwähnt[1]), feststeht. p-Diamidodibenzyl $\begin{matrix}CH_2{\cdot}C_6H_4NH_2\\|\\CH_2{\cdot}C_6H_4NH_2\end{matrix}$ (1 Mol.) wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Abkühlen mit Natriumnitrit (2 Molek.) versetzt. Nach $^1/_4$-stündigem Stehen erhizte ich die Flüssigkeit zum Sieden, worauf sich beim nachherigen Erkalten weisse Krystallblättchen ausschieden, die in Natronlauge löslich waren. Die Reaction ging ohne Schmierenbildung sehr leicht von Statten. Das Product bildete, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, seidenglänzende Nadeln, welche bei 189° schmelzen[2]).

Zur genaueren Feststellung wurde die Substanz analysirt.

Analyse.

0·2647 gr. Substanz lieferten 0·7615 gr. Kohlensäure und 0·1545 gr. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $\begin{matrix}CH_2\,C_6H_4{\cdot}OH\\|\\CH_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}OH\end{matrix}$
C . . .	78·46	78·50
H . . .	6.48	6·54

Das so erhaltene symmetrische

p-Dioxydiphenyläthan

löst sich in Alkalilauge völlig farblos. Fügt man zu dieser Lösung Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat, so scheiden sich bräunlich weisse Flocken aus, es tritt aber keine Farbstoffbildung, nicht einmal eine vorübergehende Farbenreaction ein.

Hiernach genügen auch zwei symmetrisch eingeführte Phenolreste nicht, um das Aethan in einen bei der Oxydation farbstoffgebenden Körper umzuwandeln.

---

[1]) Seite 7.

[2]) *Kade* gab für sein, wie er sagt, nur durch Sublimation rein zu erhaltende Product den Schmelzpunkt 185° an.

Das von *Fabinyi*[1]) dargestellte unsymmetrische Diphenoläthan $CH_3 \cdot CH \cdot (C_6H_4 \cdot OH)_2$ scheint ebenfalls keine Leukoverbindung zu sein, wenigstens erwähnt er Nichts von lebhaften Farbreactionen und bemerkt nur, dass Ferrichlorid in der wässerigen Lösung des Körpers einen gelbbraunen Niederschlag hervorruft und durch Oxydation weder in saurer, noch in alkoholischer Lösung „charakteristische Producte" erzielt werden konnten.

Wenn somit *zwei* Phenolreste nicht genügen zur Erzeugung eines Aethanfarbstoffes, so sind *drei Phenolreste* hierzu ausreichend, wie in neuester Zeit *Wislicenus*[2]) gefunden hat. Das von ihm aus Phenol und Dichloräther $CH_2Cl—CHCl—OC_2H_5$ erhaltene harzartige Triphenoläthan $\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_4OH \\ CH \cdot (C_6H_4OH)_2 \end{matrix}$ gibt bei der Oxydation, gleich dem Leukaurin, einen Wolle anfärbenden Farbstoff.

Ueber andere mehrfach substituirte hydroxylirte Phenylderivate des Aethans liegen keine Angaben vor.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XI, 283. Siehe auch die Phenolaldehydreaction Baeyers (loc. cit V, 25) und die Bemerkung von Claus und Trainer (loc. cit XIX, 3010).

[2]) Chemiker-Zeitung 1887. S. 6.

Zusammenfassung.

Die Resultate obiger Untersuchungen lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen:

1. Bei der Einwirkung von Aethylenglycol, sowie Aethylalkohol in der Wärme und Paraldehyd in der Kälte auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht **Dimethylamidophenyläthan**; durch dessen Behandlung mit salpetriger Säure — ein Nitrosamin — **Nitrosomethylamidophenyläthan**, welches durch Reduction eine **Hydrazinbase** $^{C_2H_5 \cdot C_6H_4}_{CH_3}\!>\!N\!-\!NH_2$ liefert.

2. Bei der Einwirkung von Monochloräthylenchlorid auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink bildet sich ein dreifach substituirtes Phenyläthanderivat, — das **Hexamethyltriamidotriphenyläthan**, gleichzeitig aber **Dichloräthylen** und durch dessen Wirkung — **Dimethylamidophenyläthylen**.

3. Bei der Einwirkung von Hexachlorkohlenstoff auf Dimethylanilin entsteht **Tetramethyldiamidodiphenylmethan** und als Zersetzungsproduct **Perchloräthylen**, welches ebenfalls, sowie Trichloressigsäure, denselben Körper liefert. Letztere zerfällt unter dem Einflusse des Chlorzinks oder des Dimethylanilins in Chloroform und Kohlensäure, von welchen sich ersteres mit Dimethylanilin zu jener Verbindung condensirt.

4. Acetophenon übte unter den gegebenen Umständen keine Wirkung auf das Dimethylanilin aus. Das gebildete **Tetramethyldiamidodiphenylmethan** entstand unter dem Einflusse von Chlorzink auf siedendes Dimethylanilin.

5. Von den erzielten Producten geben das Dimethylamidophenyläthan, das Hexamethyltriamidotriphenyläthan, das Dimethylamidophenyläthylen, das Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei der Oxydation schwache violettblaue Farbstoffe. Das symmetrische Tetrametyldiamidodiphenyläthan und das symmetrische Diphenoläthan erzeugen bei der Oxydation keine auf der Faser haftende Farbstoffe.